

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-45922

(43) 公開日 平成9年(1997)2月14日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	件内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 29/786			H 0 1 L 29/78	6 2 7 G
21/836			27/12	R
27/12				

特許請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-192044

(22) 出願日 平成7年(1995)7月27日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 橋野 裕

神奈川県川崎市川崎区京町5番1号 昭和

電工株式会社化学品研究所内

(72) 発明者 矢野 敏太郎

神奈川県川崎市川崎区京町5番1号 昭和

電工株式会社化学品研究所内

(72) 発明者 坂田 聡

神奈川県川崎市川崎区京町5番1号 昭和

電工株式会社化学品研究所内

(74) 代理人 弁護士 矢口 平

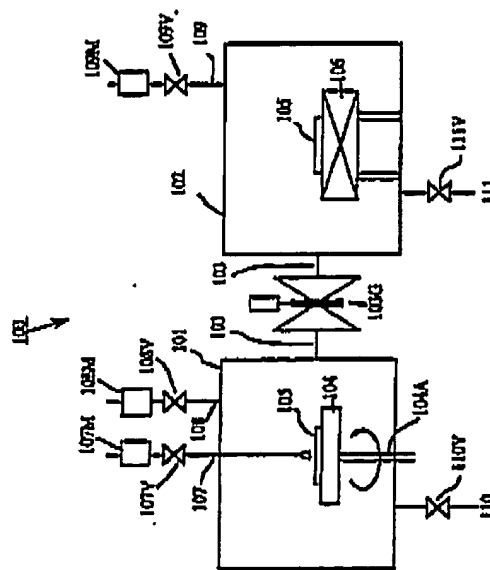
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多結晶シリコン膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 気相からの堆積法を用いるCVD法等に比べ容易かつ確実な多結晶シリコン膜の形成方法及び、容易かつ確実な多結晶シリコン薄膜トランジスタの形成方法を提供する。

【解決手段】 基板上に液体状の水素化元素を塗布した後、昇温過程を含む熱処理を施させ、塗布膜内で分解反応させることにより形成したa-Si膜にエネルギービームを照射して多結晶シリコン膜を形成する。または、多結晶シリコン薄膜トランジスタの形成工程において基板上に液体状の水素化元素を塗布した後、昇温過程を含む熱処理を施させ、塗布膜内で分解反応させることにより形成したa-Si膜にエネルギービームを照射して多結晶シリコン薄膜トランジスタを形成する。



(2)

特開平9-45922

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に多結晶シリコン膜を形成する方法において、前記基板上に $Si$ 、 $H_{2m+1}$ あるいは $Si$ 、 $H_{2n}$ （ただし、 $m$ 、 $n$ は $m \geq 5$ 、 $n \geq 4$ であるような整数）を含有する液体状の水素化炭素を塗布した後、昇温過程を含む熱処理を経させ、塗布膜内で分解反応させることにより形成したアモルファスシリコン膜に、エネルギービームを照射することを特徴とする多結晶シリコン膜の形成方法。

【請求項2】 アモルファスシリコン膜を形成する際、昇温過程における最高温度を $550^\circ\text{C}$ 未満とすることを特徴とする、請求項1に記載した多結晶シリコン膜の形成方法。

【請求項3】 エネルギービームとして、エキシマレーザを用いることを特徴とする、請求項1に記載した多結晶シリコン膜の形成方法。

【請求項4】 基板、ゲート電極、ゲート絶縁膜、チャネル半導体膜としての多結晶シリコン膜、ソース電極、及びドレイン電極を有して構成される多結晶シリコン薄膜トランジスタの形成方法において、前記チャネル半導体膜としての多結晶シリコン膜を、前記基板上に $Si$ 、 $H_{2m+1}$ あるいは $Si$ 、 $H_{2n}$ （ただし、 $m$ 、 $n$ は $m \geq 5$ 、 $n \geq 4$ であるような整数）を含有する液体状の水素化炭素を塗布した後、昇温過程を含む熱処理を経させ、塗布膜内で分解反応させることにより形成したアモルファスシリコン膜に、エネルギービームを照射して形成することを特徴とする多結晶シリコン薄膜トランジスタの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は薄膜半導体素子に用いられる多結晶シリコン（以下「poly-Si」と略称する。）の形成方法、また前記poly-Si膜をアクティブマトリックス型の液晶ディスプレイ（Liquid Crystal Display: 以下、「LCD」と略称する。）を構成するための電界効果型の薄膜トランジスタ（Thin Film Transistor: 以下、「TFT」と略称する。）のチャネル半導体層に用いた多結晶シリコン薄膜トランジスタの形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、TFTのチャネル半導体膜として用いられるシリコン薄膜としてアモルファスシリコン（以下「a-Si」という）膜やpoly-Si膜等がある。一般にa-Si膜をチャネル半導体層に使用したTFTは、LCDやイメージセンサー等に広く用いられている。特にTFTをスイッチング素子に用いたLCDはノート型パソコン等に広く利用されているが、近年低コスト化、高解像度の要求が高まっており、poly-Si膜をTFTのチャネル半導体層に使用することが検討されている。これにより高移動度のTFTが形成で

き、a-Si膜では実現できなかったドライバー内蔵型LCDが形成でき、LCDの低コスト化が可能となる。またpoly-Si TFTを画素用として用いた場合、TFTを小面積化できることから高開口率のLCDが形成でき、LCDの高解像度が可能となる。

【0003】従来TFTにおけるチャネル半導体膜として用いられるpoly-Si膜の形成方法としては、

(1)熱CVD法（Kern, W.ら: J. Vac. Sci. Technol., 14 (5)巻(1977年)第1082頁参照）、(2)a-Si膜の熱処理による固相結晶化法（Nakazawa, K.ら: Jpn. J. Appl. Phys., 28巻(1989年)第569頁参照）、または(3)a-Si膜のレーザーアニールによる結晶化法（Sameshima, T.ら: Jpn. J. Appl. Phys., 28巻(1989年)第1789頁参照）等の開発が行なわれている。

【0004】特に、a-Si膜は400nm以下の紫外光に対しての吸収係数が大きいので、(3)の方法においてはエキシマレーザを用いることで基板の温度上昇を防ぐことができ、耐熱性の低い無アルカリガラス等の基板を使用することができる。また、前記(2)及び

(3)の方法によるpoly-Si膜の形成で用いる、a-Si膜の形成方法としては、水素化炭素ガスを用いた(A)熱CVD法（Chemical Vapor Deposition）、(B)プラズマCVD法（Spear, W.E.ら: Solid State Comm., 17巻(1975年)第1193頁参照）等の利用が検討されている。

【0005】(A)からpoly-Si膜を形成する具体例としては、水素化炭素ガスとしてジシラン（ $Si_2H_6$ ）を用い $400^\circ\text{C}$ 以上の温度でa-Si膜を形成した後、レーザー照射を行なう（Shimizu, K.ら: Jpn. J. Appl. Phys., 30巻(1991年)第3704頁参照）方法が、また、

(B)からpoly-Si膜を形成する具体例としては、 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度でa-Si膜を形成した後、 $400^\circ\text{C}$ 以上での熱処理を行なった後、レーザー照射を行なう（特開平7-066415公報参照）方法が開示されている。

【0006】一方、前記(A)、(B)に示した、従来のCVD法以外のa-Si膜の形成法としては、高次の水素化炭素を用いる熱CVD法があり、その具体例としては、(a)高次水素化炭素ガスを大気圧以上の圧力下で熱分解する方法（特公平4-62073号公報参照）、現状水素化炭素ガスを熱分解する方法（特公平5-469号公報参照）、(b)分岐水素化炭素を用いる方法（特開昭60-26665号公報参照）、(c)トリシラン以上の高次の水素化炭素ガスを $480^\circ\text{C}$ 以下で熱CVDを行なう方法（特公平5-56852号公報参照）等が開示されている。

【0007】さらに、液体状の水素化炭素を用いるa-Si膜の形成法として、(d)ガス状の原料を冷却した基板上に液状化して吸着させ、化学的に活性な原子状の水素と反応させてシリコン系の薄膜を堆積させる方法

(3)

特開平9-45922

(特開平1-296611号公報参照)等が提案されているが、これら(a)~(d)はいずれもpoly-Si膜の形成で用いるa-Si膜の形成方法としての検討は不十分である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来のCVD法

(A)、(B)を用いてa-Si膜を形成する場合、及びTFTを製造する場合には、①気相反応を用いるため気相で粒子が発生し装置の汚染、デバイスの歩留まりが低い、②膜形成速度が小さくスループットが低い等の、さらにプラズマCVD法においては③高周波発生装置等複雑で高価な装置が必要となる、④高価な高真空装置が必要である、等の問題点がある。

【0009】また、従来の液体状水素化炭素を用いるa-Si膜形成法(d)には、①原料の気化と冷却を経て行なうため、気化や冷却のための複雑で高価な装置が必要であり、膜厚の制御も困難である、②塗布膜への成膜エネルギーが原子状の水素からのみ与えられるため膜形成速度が遅くスループットが悪い、等の問題点がある。

【0010】一方、耐熱性の低い無アルカリガラス等の基板を使用するためには、プロセスの最高温度を400℃以下にすることが望まれているが、ジシランを用いた熱CVD法では400℃以上の分解温度が必要であり、不可能である。

【0011】また、プラズマCVD法では200℃ないし300℃前後の温度でa-Si膜を形成した後、レーザー照射前に400℃以上での熱処理を行なう必要がある。すなわち、a-Si膜を結晶化する際に、その昇温過程においてまず水素が離脱するが、水素は400℃前後から抜け始め、結晶化後はほぼ0atm%となる。プラズマCVD法で200℃ないし300℃前後の温度で形成したa-Si膜のように膜中に水素が過剰に含有する場合、レーザー等を照射すると、急激な昇温により水素が突沸し、膜表面の荒れ等が発生する。これを防ぐためにレーザー照射前に400℃以上での熱処理を行ない、余分な水素を追い出すことが必要である。よって、従来の方法では、プロセスの最高温度を400℃未満に下げるのは困難であった。

【0012】さらに、従来のCVD法で得られたa-Si膜では、気相中の $SiH_n$  (ただし、 $n$ は $1 \leq n \leq 3$ のような整数)が主な膜の前駆体となるため、膜中のSiとHの結合状態として、一般に1つのSi原子の4本の結合手のうち3本は他のSi原子と、1本はHと結合している場合が多い。このため、a-Si膜を結晶化する際の昇温過程において、まず水素が離脱した直後は、Si原子の3本の手はまだ他のSi原子と結合しているため、さらに溶融して再結晶化する際に制限を受ける。このため、従来のCVD法で得られたa-Si膜はレーザーアニールによりpoly-Si膜化することは困難

である。

【0013】本発明は、以上の各問題点を解決するためになされたものであり、容易かつ確実な多結晶シリコン膜、及び多結晶シリコン薄膜トランジスタの形成方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】課題を解決するため、本発明は基板上にpoly-Si膜を形成する方法において、基板上に $Si_m H_{2n+2}$ あるいは $Si_m H_{2n}$  (ただし、 $m, n$ は $m \geq 5, n \geq 4$ であるような整数)を含有する液体状の水素化炭素を塗布した後、昇温過程を含む熱処理を施させ、塗布膜内で分解反応させることにより形成したa-Si膜にレーザー等のエネルギービームを照射して形成するように構成される。

【0015】また、基板上にpoly-Si膜を形成する方法において、a-Si膜を形成する際の、昇温過程における最高温度を550℃未満とするように構成してもよい。また、基板上にpoly-Si膜を形成する方法において、エネルギービームとしてエキシマーレーザーを用いるように構成してもよい。

【0016】また、基板、ゲート電極、ゲート絶縁膜、チャネル半導体膜としての多結晶シリコン膜、ソース電極、及びドレイン電極を有して構成される多結晶シリコン薄膜トランジスタの形成方法において、前記チャネル半導体膜としてのpoly-Si膜を、前記基板上に $Si_m H_{2n+2}$ あるいは $Si_m H_{2n}$  (ただし、 $m, n$ は $m \geq 5, n \geq 4$ であるような整数)を含有する液体状の水素化炭素を塗布した後、昇温過程を含む熱処理を施させ、塗布膜内で分解反応させることにより形成したa-Si膜に、エネルギービームを照射して形成するように構成される。

【0017】

【作用】レーザーを照射してa-Si膜を結晶化する際に、その昇温過程でまず水素が離脱する。基板上に $Si_m H_{2n+2}$ あるいは $Si_m H_{2n}$  (ただし、 $m, n$ は $m \geq 5, n \geq 4$ であるような整数)を含有する液体状の水素化炭素を塗布した後、昇温過程を含む熱処理を施させ、塗布膜内で分解反応させることにより形成したa-Si膜では、原料である液体状の水素化炭素が昇温過程を含む熱処理を経る際に、熱エネルギーにより不均化反応を経て塗布膜内でa-Si膜を形成する。

【0018】すなわちa-Si膜の形成において、昇温の中間過程では膜中に $(-SiH_2-)_n$  ( $n$ は1または $n \geq 2$ の整数)結合が多く存在する。すなわちこの方法で形成したa-Si膜を結晶化する際の昇温過程において、まず水素が離脱した直後は、1つのSiの4本の結合手のうち2本だけが他のSi原子と結合している場合が多い。このため結晶化に際しての再結合や構造緩和が容易に起こり、結晶粒径が大きく、かつ格子欠陥の少ないpoly-Si膜を形成することができる。

(4)

特開平9-45922

【0019】本法で得られた $\alpha$ -Si膜の結晶化の方法として、エネルギービームを照射して行なうことができる。ここでいうエネルギービームとは、光エネルギーとして $\alpha$ -Si膜に吸収され、 $\alpha$ -Si膜の結晶化を起こさせるような光ビームを指し、一般にはレーザー光が用いられる。特にエネルギービームとしてエキシマーレーザーを用いた場合、レーザー光が $\alpha$ -Si膜の表面層で吸収されるため、基板の温度上昇を小さくでき、耐熱性の低い無アルカリガラス等の基板を用いることができる。

【0020】また、本法で得られた $\alpha$ -Si膜は前記で述べた構造的特徴によりレーザー光の吸収係数が、従来のCVD法で得られた $\alpha$ -Si膜より大きく、より効率的に結晶化ができる。さらに、本法で $\alpha$ -Si膜を得る際の、昇温過程における最高温度は550℃未満であればよいが、耐熱性の低い無アルカリガラス等の基板を用いるために、最高温度を400℃以下としても構わない。

【0021】したがって、特にTFT製造におけるpoly-Si膜の形成方法として、気相からの堆積方法を用いる従来のCVD法、あるいは従来のCVD法で得た $\alpha$ -Si膜をpoly化する等方法と比較して、容易かつ高品質な多結晶シリコン膜の形成方法、及び多結晶シリコン薄膜トランジスタの形成方法を提供することができる。

【0022】以下、図面に基づき本発明を説明する。図1は本発明のpoly-Si膜の前段階の $\alpha$ -Si膜を形成するための $\alpha$ -Si膜形成装置の構成を示す図である。図1に示すように、この $\alpha$ -Si膜形成装置100は、液塗布室101と、薄膜形成室102を備えており、これらは基板105を搬送可能な搬送路103と搬送路103を閉閉可能なゲートバルブ103Gにより接続されている。基板105は基板そのものの他に、基板上にゲート電極、ゲート絶縁膜、あるいはソース電極及びドレイン電極等が既に形成されているものも含まれる。

【0023】液塗布室101には、基板105を搬送し回転させながら水素化元素液を塗布するためのスピナー104が設置されている。スピナー104は、回転軸104Aにより回転駆動可能のように構成されている。

【0024】また、液塗布室101には、室内に水素化元素液を送る水素化元素液パイプ107と、閉閉により液供給量の調節を行うための水素化元素液調節バルブ107Vと、水素化元素液量計107Mからなる水素化元素液導入系が設けられるほか、室内に不活性ガスを送る不活性ガスパイプ108と閉閉によりガス供給量の調節を行なうための不活性ガス調節バルブ108Vと、不活性ガス流量計108Mからなる不活性ガス導入系が設けられ、さらに排気パイプ110と排気バルブ110Vからなる排気系が設けられている。

【0025】また、薄膜形成室102には、室内に不活性ガスを送る不活性ガスパイプ109と、閉閉によりガス供給量の調節を行うための不活性ガス調節バルブ109Vと、不活性ガス流量計109Mからなる不活性ガス導入系が設けられ、さらに排気パイプ111と排気バルブ111Vからなる排気系が設けられている。また、薄膜形成室102には、基板105を搬送するための基板台106が設けられている。

【0026】次に、 $\alpha$ -Si膜形成装置100における $\alpha$ -Si膜の形成方法について説明する。まず、基板105をスピナー104上に固定し、不活性ガスパイプ108と排気パイプ110とを併用して液塗布室101内の空気を不活性ガスで置換する。その後、水素化元素液量計107Mにより監視しながら所定量の水素化元素液を皿下の基板105上に滴下する。その後、スピナー104を所定の回転数、および所定時間回転させ、基板105表面に所定の水素化元素液薄膜を形成する。

【0027】次に、不活性ガスパイプ109と排気パイプ111とを併用して薄膜形成室102内の空気を不活性ガスで置換する。その後、水素化元素液が塗布された基板105は、搬送路103とゲートバルブ103Gを通過して薄膜形成室102内へ搬送され、基板台106上に設置され保持される。

【0028】基板台106にはヒーター等の図示しない加熱手段が設けられており、所定の基板温度に到達するまで昇温され保持される。所定の基板温度に到達した後は加熱を停止し、基板105は空温付近にまで降温される。その後、基板105は薄膜形成室102から取り出されるか、あるいは、次の処理工程等へと搬送されるが、その前に、不活性ガスパイプ109と排気パイプ111とを併用し、薄膜形成室102内に残留している水素化元素等の未反応の原料を排出しつつ室内を不活性ガスで置換する。

【0029】以上の工程により、基板105上に液体状の水素化元素を塗布した後、加熱手段により昇温し、昇温過程を含む熱処理を経て塗布膜内で分解反応をさせ、基板105上にpoly-Si膜の前段階の $\alpha$ -Si膜を形成することができる。

【0030】次に $\alpha$ -Si膜から形成されるpoly-Si膜を用いることにより得られるTFTの構造例について図を参照しつつ説明する。図2は、逆スタガー型のTFT10を示したものであり、ガラス基板等の絶縁基板11上に、ゲート電極12としてCr等の金属膜をスパッタリング法等により形成し、その上にゲート絶縁膜13として酸化シリコン膜、酸化シリコン膜、等をCVD法、プラズマCVD法等により形成する。このゲート絶縁膜13の上に、液体状態の水素化元素の熱分解法による $\alpha$ -Si膜を形成した後、エキシマーレーザー等のエネルギービームを照射してpoly-Si膜14を形成し、次いで金属膜等によるソース電極15とドレイン

(5)

特開平9-45922

電極16とを形成する。各膜のパターニングはフォトリソグラフィ等により行なう。

【0031】図3は、コプレーナー型のTFT20を示したものであり、各層は図2に示す逆スタガー型TFT10とはほぼ同様にして形成するが、一般にソース電極25としては金属膜が、ドレイン電極26としては金属電極としてITO膜が用いられる。また、図2に示す逆スタガー型TFT10とは異なり、同相絶縁膜28が形成され、ソース電極25とドレイン電極26の下には高ドーパのpoly-Si等によるソース・ドレイン領域27が形成される。

【0032】図4は、低抵抗シリコン基板32がゲート電極を兼ねた構造のTFT30を示したもので、ゲート絶縁膜33は低抵抗シリコン基板の表面熱酸化等により形成される。この型のTFTはTFT材料としてのシリコン薄膜の評価用として用いられる場合が多い。

【0033】前記の各形式のTFTにおいて、チャネル半導体膜としてのpoly-Si膜14、24、34については、前述したa-Si膜形成装置100にて形成したa-Si膜に、エキシマレーザ等のエネルギービームを照射してpoly化を行なうことにより形成する。

【0034】次に、a-Si膜を形成するための出発物質に用いる液体状の水素化元素について説明する。水素化元素とは、一般式 $Si_m H_{2m+2}$ 、あるいは $Si_n H_{2n}$

水素化元素の沸点

	$SiH_4$	$Si_2H_6$	$Si_3H_8$	$n-Si_4H_{10}$	$n-Si_5H_{12}$	$n-Si_6H_{14}$	$n-Si_7H_{16}$
沸点 (°C)	-111.9	-14.5	52.9	108.1	153.2	193.6	226.8

【0037】なお、使用する液体中には、モノシラン( $SiH_4$ )およびジシラン( $Si_2H_6$ )を含有しても構わない。ただし、液体状の水素化元素は、常温で蒸気圧が大気圧以下であることが取扱い上好ましい。また、以上に挙げた水素化元素は、水素化元素を可溶でかつ反応性のない溶媒に溶解した溶液の状態で塗布液として用いることもできる。

【0038】一方、塗布する液体状の水素化元素中には、m、nが $m \geq 5$ 、 $n \geq 4$ なる整数であるような $Si_m H_{2m+2}$ あるいは $Si_n H_{2n}$ が含まれていることが必要である。前記したものうち、トリシラン、テトラシランは、塗布液成分としては有用であるが、それらのみでは沸点が比較的高く、また分解温度も比較的高いため、目的を達成する際に困難を生じる場合があるからである。

【0039】またm、nが $m \geq 5$ 、 $n \geq 4$ なる整数であるような $Si_m H_{2m+2}$ あるいは $Si_n H_{2n}$ の含有量は、好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは2%以

で表されるものである。ただし、前記におけるm、nは $m \geq 3$ 、 $n \geq 4$ であるような整数である。具体的には、一般式 $Si_m H_{2m+2}$ で表されるものとしては、トリシラン( $Si_3H_8$ )、ノーマルテトラシラン( $n-Si_4H_{10}$ )、イソテトラシラン( $iso-Si_4H_{10}$ )、ノーマルペンタシラン( $n-Si_5H_{12}$ )、イソペンタシラン( $iso-Si_5H_{12}$ )、ネオペンタシラン( $neo-Si_5H_{12}$ )、ノーマルヘキサシラン( $n-Si_6H_{14}$ )、ノーマルヘプタシラン( $n-Si_7H_{16}$ )、ノーマルオクタシラン( $n-Si_8H_{18}$ )、ノーマルノナシラン( $n-Si_9H_{20}$ )などが挙げられ、前記のものの異性体も含まれる。

【0035】また、一般式 $Si_m H_{2m+2}$ で表されるものとしては、シクロテトラシラン( $Si_4H_8$ )、シクロペンタシラン( $Si_5H_{10}$ )、シクロヘキサシラン( $Si_6H_{12}$ )、シクロヘプタシラン( $Si_7H_{14}$ )などが挙げられ、前記のものの異性体も含まれる。さらに、以上に挙げた一般式 $Si_m H_{2m+2}$ 、あるいは $Si_n H_{2n}$ で表されるもの(ただし、m、nは $m \geq 3$ 、 $n \geq 4$ であるような整数)を混合したような混合物も含まれる。以上に挙げた水素化元素のうち代表的なものの沸点を表1に示す。

【0036】

【表1】

上である。0.5%未満の場合には、塗布液成分としては有用であるが、それらのみでは沸点が比較的低く、また分解温度も比較的高いため、目的を達成する際に困難を生じる場合があるからである。

【0040】また膜の形成性を良くするためにも、m、nが $m \geq 5$ 、 $n \geq 4$ なる整数であるような $Si_m H_{2m+2}$ あるいは $Si_n H_{2n}$ がより多く含まれていることが好ましく、また昇温熱処理を結させる過程においてシリコン薄膜形成時にm、nの値の小さい水素化元素類を減少せしめることが好ましい。

【0041】次に、各工程についてさらに詳細に説明する。本法では、一般に行われているCVD法のようにガス状の水素化元素を供給するのではなく、液体状の水素化元素を基板に塗布した後、昇温過程を含む熱処理を結させることによりa-Si膜を形成させる。

【0042】まず、塗布室101におけるa-Si膜形成工程において、最初に基板上に液体状の水素化元素

(6)

特開平9-45922

を薄膜状に塗布する。塗布の方法として、前述した工程では「スピンコート法」を採用しているが、これには限定されず、液体状水素化元素中に基板を浸漬した後に基板を引き上げることで塗布を行う「ディップコート法」、あるいは、液体状水素化元素を霧状にして基板上に噴霧することにより塗布を行う「スプレー法」等の一般的な塗布方法を用いてもかまわない。スピンコート法を用いる場合のスピンナーの回転数は、形成する膜の厚み、塗布液組成により決まるが一般には100～10000 r. p. m. (回転数/秒)、好ましくは200～6000 r. p. m. が用いられる。

【0043】また、水素化元素液の塗布は、一般には基板の温度が室温以上の温度で行われる。基板の温度が室温であるとは、基板に加熱あるいは冷却を加えない状態の基板の温度をいう。室温より低い温度では、前記のm、nの数によってm、nの値が大きいときに凝固する場合があります。またm、nの値が小さいときに冷却装置がさらに必要となる、等の問題点が生じる場合があるからである。また室温以上であっても、m、nの値が大きいときに凝固する場合があるが、この場合は、用いる水素化元素液の凝固温度より高い温度に基板を加熱して塗布を行えばよい。

【0044】さらに、水素化元素液塗布は、a-Si膜形成室中で行なうか、あるいはa-Si膜形成室外で不活性ガス雰囲気中に行なって、その後a-Si膜形成室中に搬送する形式のいずれでもよい。

【0045】a-Si膜を形成する際の、昇温過程における最高温度は、使用する水素化元素の種類とその蒸気圧によって異なるが、好ましくは200℃～550℃、より好ましくは300℃～550℃を最高温度とする。最高温度が200℃未満の場合は、水素化元素の分解が

水素化元素の組成

十分に進行せず、十分な厚さのa-Si膜を形成できない場合があるからである。

【0046】本法の特徴の一つは、分解反応が塗布膜内で行なわれる点が挙げられるが、ここで言う塗布膜内とは、塗布された液体状の膜の内部及び表面とその数分子層内での近傍を指す。

【0047】また昇温過程における加熱方法は、所定の温度が得られればいかなる方法でも構わないが、一般には基板台ヒーター加熱、あるいは赤外線ランプ加熱等の方法が用いられる。またa-Si膜を形成する際のa-Si膜形成室内の圧力は、いかなる圧力をも用いることができるが、常圧ないし0.1気圧程度の微加圧が装置設計上および操作上好ましい。

【0048】次に、前記方法によって得られたpoly-Si膜の前段階のa-Si膜をpoly化する手段としては、そのa-Si膜にArF、KrF、XeF、XeCl等のエキシマーレーザーまたはArレーザー等のエネルギービームを照射すればよい。例えばエキシマーレーザーを照射する場合は、レーザーエネルギー密度は、a-Siの膜厚、形成時の到達温度、エキシマーレーザーの波長等によって異なるが、結晶性の良いpoly-Siを得るためには、一般に好ましくは100mJ/cm<sup>2</sup>以上、また膜表面の荒れを防ぐためには一般に好ましくは600mJ/cm<sup>2</sup>以下が用いられる。以下に、前記装置および方法を用いてシリコン薄膜を形成した実施例を示す。

【0049】

【実施例】実施例において使用した液体状の水素化元素の組成を表2に示す。

【0050】

【表2】

No.	組 成 (重量%)						
	モノシラン	ジシラン	トリシラン	テトラシラン	ペンタシラン	ヘキサシラン	ヘプタシラン以上
1	0	0	85	45	8	3	8
2	1	14	40	30	10	5	0
3	0	0	0	0	5	90	5
4	0	5	40	35	0	0	0

【0051】実施例1～8において得られたTFTに関して次の特性の測定を行なった。その結果を表3に示す。

①電子移動度 (cm<sup>2</sup>/volt・秒)

②オン電流 (ドレイン電圧: 5V、ゲート電圧: 30Vにおけるドレイン電流 (A))

③オフ電流 (ドレイン電圧: 5V、ゲート電圧: 0Vにおけるドレイン電流 (A))

(7)

特開平9-45922

【0052】

【表3】

TFTのシリコン膜形成条件とTFT特性

実施例	水素化 元素No.	製造温度 (°C)	電子 移動度 (cm <sup>2</sup> /Vs)	オン 電流 (A)	オフ 電流 (A)
1	1	380	30±3	3×10 <sup>-9</sup>	2×10 <sup>-12</sup>
2	2	380	24±3	2×10 <sup>-9</sup>	1×10 <sup>-12</sup>
3	3	380	30±3	4×10 <sup>-9</sup>	2×10 <sup>-12</sup>
4	1	550	22±3	1×10 <sup>-9</sup>	1×10 <sup>-12</sup>
5	1	480	31±3	4×10 <sup>-9</sup>	3×10 <sup>-12</sup>
6	1	380	28±3	3×10 <sup>-9</sup>	5×10 <sup>-12</sup>
7	1	380	48±5	7×10 <sup>-9</sup>	8×10 <sup>-12</sup>
8	1	380	50±5	1×10 <sup>-9</sup>	1×10 <sup>-11</sup>

【0053】（実施例1）液体状の水素化元素として表2のNo. 1の組成のものを用い、実験装置として前記図1に示す実施例のa-Si膜形成装置101を使用した。基板105として100nm（ナノメートル）の熱酸化膜を形成したシリコン単結晶n型ウエハーを用い、低抵抗シリコン基板がゲート電極を兼ねた構造のTFT30を形成した。まず反応室101中でヘリウムガス雰囲気、室温、常圧下で基板105上に水素化元素液No. 1を水素化元素液量計107Mで計量しながら0.2cc滴下し、スピナー104にて500r.p.m.で3秒間回転し、その後2000r.p.m.で10秒間回転し膜布膜を形成した。

【0054】次に、ヘリウムで置換されたシリコン薄膜形成室102内の基板台106の上に基板105を搬送設置する。次に不活性ガス流量計109Mによりヘリウムガスにて圧力を常圧に調整した後、ヘリウムガスを200cc/分で流しながら、基板台106の温度を室温から380℃まで昇温した後30分間保持し、基板105上にa-Si膜を形成させた。その後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで室内を置換した後基板105を取り出した。この結果、TFT用に十分なa-Si膜が形成された。

【0055】次にエキシマーレーザー光としてXeFエキシマーレーザー光を基板105上に照射して、a-Si膜をpoly-Siチャネル半導体膜34にした。このときのレーザーエネルギー密度は140～200mJ/cm<sup>2</sup>とした。次に350℃の温度にて水素プラズマ雰囲気の中に基板をさらす処理を30分間行なった。これにより溶融poly化されたpoly-Si膜の粒界

に存在するダングリングボンドをH原子でターミネートしTFT特性の向上を図る。

【0056】次にA1蒸着によりソース電極35およびドレイン電極36を形成し、図4の型のTFT30を作成した。この時のチャネル長は50μm（マイクロメートル）、チャネル幅は25μmとした。

【0057】（実施例2）液体状の水素化元素として表2のNo. 2の組成のものを用いた他は実施例1と同じ条件にしてTFTを作成した。

【0058】（実施例3）液体状の水素化元素として表2のNo. 3の組成のものを用いた他は実施例1と同じ条件にしてTFTを作成した。

【0059】（実施例4）昇温過程における到達温度を350℃としたことの他は実施例1と同じ条件にしてTFTを作成した。

【0060】（実施例5）昇温過程における到達温度を480℃としたことの他は実施例1と同じ条件にしてTFTを作成した。

【0061】（実施例6）エキシマーレーザー光としてKrFエキシマーレーザー光を用い、このときのレーザーエネルギー密度を140～200mJ/cm<sup>2</sup>としたことの他は実施例1と同じ条件にしてTFTを作成した。

【0062】（実施例7）図2の型のTFT10を作成した例を示す。絶縁基板11としてコーニング7059ガラスを用い、その上にゲート電極12としてCr（クロム）をスパッタリングにより200nm増着させ所定の形状にエッチングし、さらにその上にゲート絶縁膜13として強化シリコン薄膜をSiH<sub>4</sub>とNH<sub>3</sub>のプラズ

(8)

特開平9-45922

MACVD法により200nm堆積させたものを基板105として用いた他は、実施例1と同じにしてa-Si膜を形成した。この結果、TFT用に十分なa-Si膜が形成された。

【0063】次に実施例1と同様にエキシマーレーザー(XeF)光を基板105上に照射して、a-Si膜をpoly-Siチャネル半導体膜14にした。次に350℃の温度にて水素プラズマ雰囲気の中に基板をさらす処理を30分間行なった。

【0064】次にA1を300nm蒸着し、フォトリソグラフィによりソース電極15およびドレイン電極16を形成し図2の型のTFTを形成した。この時のチャネル長は10μm、チャネル幅は50μmとした。

【0065】(実施例8)図3の型のTFT20を作成した例を示す。絶縁基板21にコーニング7059ガラスを用い基板105とした他は、実施例1と同じにしてa-Si膜を形成した。この結果、TFT用に十分なa-Si膜が形成された。

【0066】次に実施例1と同様にエキシマーレーザー(XeF)光を基板105上に照射して、a-Si膜をpoly-Siチャネル半導体膜24にした。次にゲート絶縁膜23としてSiO<sub>2</sub>膜を200nm常圧CVD装置で堆積した。さらにゲート電極としてCrを200nmスパッタリングにより堆積させ、所定の形状にエッチングした。

【0067】次にn<sup>+</sup>イオンとしてP(リン)を、水素希釈したPH<sub>3</sub>をプラズマにより分解活性化させて注入するドーピング方法によりゲート絶縁膜23を通してpoly-Si膜中に不純物の注入を行ないソース・ドレイン領域27を形成した。この時ゲート電極22がマスクとなってpoly-Siチャネル半導体膜24には不純物の注入が生じないため、セルフアラインでソース・ドレイン領域27が形成できる。この時のチャネル長は10μm、チャネル幅は50μmとした。

【0068】次に層間絶縁膜28としてSiO<sub>2</sub>膜を200nm常圧CVD装置で堆積した。次にゲート絶縁膜23と層間絶縁膜28の所定の位置に電極取り出し用の穴をエッチングにより形成した後、350℃の温度にて水素プラズマ雰囲気の中に基板をさらす処理を30分間行なった。

【0069】次にA1を300nm蒸着し、フォトリソグラフィによりソース電極25およびドレイン電極26を形成し図3の型のTFTを形成した。

【0070】(比較例1)液体状の水素化珪素として表2のNo. 4の組成のものを用いた他は実施例1と同じ条件に行なったが、TFT用に十分なa-Si膜は形成できなかった。

【0071】以上の各実施例1〜8で作成したTFT膜をオージェ分光法によって測定した結果、シリコンの薄膜であることが確認された。また、薄膜X線回折測定に

よりpoly-Si膜であることが確認された。

【0072】なお、本発明は、前記実施例に限定されるものではない。前記実施例は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0073】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、基板上に多結晶シリコン膜を形成する方法において、前記基板上にSi<sub>1</sub>H<sub>2n+2</sub>あるいはSi<sub>1</sub>H<sub>2n</sub>(ただし、m、nはm≧5、n≧4であるような整数)を含有する液体状の水素化珪素を塗布した後、昇温過程を含む熱処理を施させ、塗布膜内で分解反応させることにより形成したa-Si膜にレーザー等のエネルギービームを照射して形成することができる。

【0074】また、基板、ゲート電極、ゲート絶縁膜、チャネル半導体膜としての多結晶シリコン膜、ソース電極、及びドレイン電極を有して構成される多結晶シリコン薄膜トランジスタの形成方法において、前記チャネル半導体膜としての多結晶シリコン膜を、前記基板上にSi<sub>1</sub>H<sub>2n+2</sub>あるいはSi<sub>1</sub>H<sub>2n</sub>(ただし、m、nはm≧5、n≧4であるような整数)を含有する液体状の水素化珪素を塗布した後、昇温過程を含む熱処理を施させ、塗布膜内で分解反応させることにより形成したアモルファスシリコン膜に、レーザー等のエネルギービームを照射して形成することができる。

【0075】したがって、TFT製造におけるpoly-Si膜として一定温度に加熱保持された基板上への気相からの堆積方法を用いる。従来のCVD法等で得られたa-Si膜をpoly-Si膜の前段階の膜とする方法と比較して、容易かつ確実にpoly-Si膜を形成しうる方法の提供、およびpoly-Si-TFTの製造方法等を提供することができ、TFTの製造方法に広く利用できる、という利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例であるa-Si膜形成装置の構成を示すブロック図である。

【図2】本発明の実施例において形成される逆スタガー型薄膜トランジスタの構成例を示す断面図である。

【図3】本発明の実施例において形成されるコプレーナ型薄膜トランジスタの構成例を示す断面図である。

【図4】本発明の実施例において形成される低抵抗シリコン基板がゲート電極を兼ねた構造の薄膜トランジスタの構成例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 10 逆スタガー型TFT
- 11 絶縁基板
- 12 ゲート電極
- 13 ゲート絶縁膜
- 14 poly-Siチャネル半導体膜



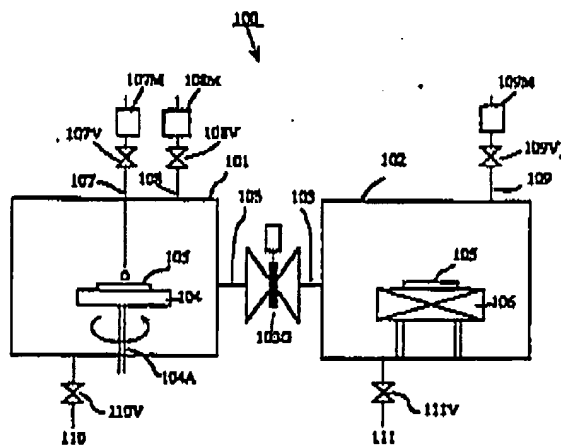
(9)

特開平9-45922

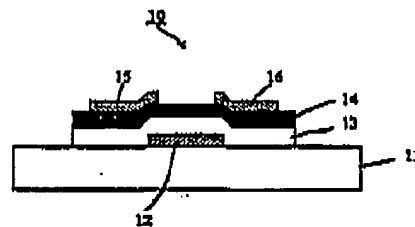
15 ソース電極  
 16 ドレイン電極  
 20 コプレーナ型TFT  
 21 絶縁基板  
 22 ゲート電極  
 23 ゲート絶縁膜  
 24 poly-Siチャンネル半導体膜  
 25 ソース電極  
 26 ドレイン電極  
 27 ソース・ドレイン領域  
 28 層間絶縁膜  
 30 低抵抗シリコン基板がゲート電極を兼ねた構造のTFT  
 32 ゲート電極を兼ねた低抵抗シリコン基板  
 33 ゲート絶縁膜  
 34 poly-Siチャンネル半導体膜  
 35 ソース電極  
 36 ドレイン電極  
 100 a-Si膜形成装置  
 101 液供給室

102 シリコン薄膜形成室  
 103 搬送路  
 103G ゲートバルブ  
 104 スピナー  
 104A 回転軸  
 105 基板  
 106 基板台  
 107 水素化硅素液パイプ  
 107M 水素化硅素液量計  
 107V 水素化硅素液調節バルブ  
 108 不活性ガスパイプ  
 108M 不活性ガス流量計  
 108V 不活性ガス調節バルブ  
 109 不活性ガスパイプ  
 109M 不活性ガス流量計  
 109V 不活性ガス調節バルブ  
 110 排気パイプ  
 110V 排気バルブ  
 111 排気パイプ  
 111V 排気バルブ

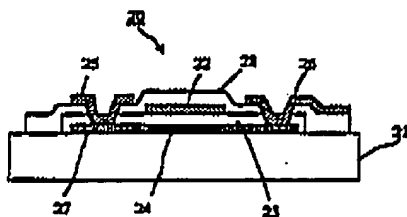
【図1】



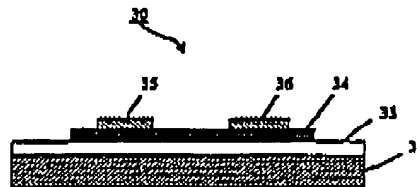
【図2】



【図3】



【図4】



BEST AVAILABLE COPY

(10)

特開平9-45922

フロントページの続き

(72)発明者 川崎 計二

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和  
電工株式会社化学品研究所内